

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-182618  
(43)Date of publication of application : 30.06.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/58  
H01M 4/02  
H01M 10/40

(21)Application number : 11-352310

(71)Applicant : SAMSUNG SDI CO LTD

(22)Date of filing : 10.12.1999

(72)Inventor : PARK YOUNG-CHUL  
KIM GEUN-BAE  
CHO ZAIHITSU  
TEI KENSHUKU

(30)Priority

Priority number : 98 9854089    Priority date : 10.12.1998    Priority country : KR

(54) POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a positive active material for a nickel-lithium secondary battery with high capacity and excellent cycle life characteristics by imparting thereto structural stability.

SOLUTION: A positive active material for a lithium secondary battery is represented by  $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_b$  (formula 1) where a, b, x, y and z are defined as  $0.95 \cdot a \cdot 1.05$ ,  $0.01 \cdot x + y \cdot 0.5$ ,  $0 < y < 0.1$ ,  $0 < z < 0.05$ ,  $1.7 \cdot b < 2.3$ , where M is at least one of La and Ce, and N is Mg and Sr.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J'P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-182618  
(P2000-182618A)

(43) 公開日 平成12年6月30日 (2000.6.30)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード (参考)
H 0 1 M 4/58		H 0 1 M 4/58	
4/02		4/02	C
10/40		10/40	Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平11-352310	(71) 出願人	590002817 三星エスディアイ株式会社 大韓民国京畿道水原市八達區▲しん▼洞 575番地
(22) 出願日	平成11年12月10日 (1999. 12. 10)	(72) 発明者	朴 容 徹 大韓民国忠清南道天安市斗井洞極東アパート103棟2204号
(31) 優先権主張番号	1 9 9 8 - 5 4 0 8 9	(72) 発明者	金 根 培 大韓民国京畿道水原市勸善区勸善洞漢成アパート808棟504号
(32) 優先日	平成10年12月10日 (1998. 12. 10)	(74) 代理人	100083806 弁理士 三好 秀和 (外1名)
(33) 優先権主張国	韓国 (K R)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 安定した構造を有することによってサイクル寿命特性に優れ、高容量を有するニッケル系リチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【解決手段】 リチウム二次電池用正極活物質は、 $\text{Li}_{a}\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_{x}\text{M}_{y}\text{N}_{z}\text{O}_{b}$  (化学式1) で示され、ここで、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $1.7 \leq b \leq 2.3$  であり、MはLa及びCeのうちの少なくとも1つであり、NはMg及びSrである。

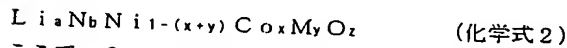
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 化学式 1 のリチウム二次電池用正極活物質であって、



ここで、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $1.7 \leq b \leq 2.3$  であり、M は La 及び Ce のうちの少なくとも 1 つであり、N は Mg 及び Sr のうちの少なくとも 1 つであるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】 化学式 2 のリチウム二次電池用正極活物質であって、



ここで、 $0.95 \leq a+b \leq 1.05$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.3$  であり、M は La 及び Ce のうちの少なくとも 1 つであり、N は Mg であるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】 前記正極活物質は、球形又は類似球形であり、平均粒径が  $1 \sim 30 \mu\text{m}$  であり、タブ密度が  $2.3 \sim 3.0 \text{ g/cc}$  である請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はリチウム二次電池用正極活物質に係り、より詳しくは、高容量、長寿命のリチウム二次電池用正極活物質に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 リチウム二次電池、特にリチウムイオン電池はセルラーホン、カムコーダー及びノートブックパソコンなどの製品に主に使用されている。これらの製品に対する評価要素のうちの最も重要なものが使用可能な時間であり、これは電池の容量によって決定される。電池の容量は電池の構成要素のうちの 1 つである正極活物質によって左右されるので、高容量の正極活物質を開発するための努力が続けられている。

【0003】  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiMnO}_2$  などのマンガン系正極活物質又は  $\text{LiCoO}_2$  などのコバルト系正極活物質に対する開発が主に行われてきたが、 $4.3 \text{ V}$  を基準にして充放電時にそれぞれ  $120 \text{ mAh/g}$ 、 $160 \text{ mAh/g}$  であって容量に限界を示した。このため、コバルト系正極活物質に比べて 20% 以上高い放電容量を有するニッケル系正極活物質に関する研究が活発に進められている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 代表的なニッケル系正極活物質である  $\text{LiNiO}_2$  の場合、 $4.3 \text{ V}$  充電を基準にして  $0.1 \text{ C}$  放電時に初期放電容量が約  $203 \text{ mAh/g}$  であり、 $1 \text{ C}$  放電時に初期放電容量が約  $180 \text{ mAh/g}$  であって高容量であった。しかし、 $\text{LiNiO}_2$  は充放電時に単斜晶系 (monoclinic) 構造から六方晶

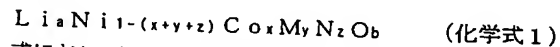
系 (hexagonal) 構造に変化する構造の不安定性によって連続的な充放電時に容量が急激に減少する問題点がある。このような問題点を解決するためのものとして、 $\text{LiNiO}_2$  にコバルトを添加することによって構造の安定化を図ることができるが、この時に添加されるコバルトの量は遷移金属全体の中の 30 モル% 以上にならなければならないので、相対的に容量の減少を招く問題点がある。

【0005】 本発明は前記問題点を解決するためのものであって、その目的は安定した構造を有することによってサイクル寿命特性に優れ、高容量を有するニッケル系リチウム二次電池用正極活物質を提供することにある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 前記本発明の目的を達成するために、本発明は化学式 1 のリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

## 【0007】



式において、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $1.7 \leq b \leq 2.3$  であり、M は La 及び Ce のうちの少なくとも 1 つであり、N は Mg 及び Sr のうちの少なくとも 1 つである。

【0008】 また、本発明は化学式 2 のリチウム二次電池用正極活物質を提供する。

## 【0009】



式において、 $0.95 \leq a+b \leq 1.05$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.3$  であり、M は La 及び Ce のうちの少なくとも 1 つであり、N は Mg である。

## 【0010】

【発明の実施の形態】 以下、本発明をより詳しく説明する。

【0011】 本発明者は、 $\text{LiNiO}_2$  の Ni の一部がコバルトに置換されたニッケル系正極活物質に La 又は Ce を添加することによって非可逆容量を減少させて容量を増加させ、サイクル寿命特性を向上させることができることを発見して、本発明を完成した。特に、La 又は Ce 以外に Sr 又は Mg を追加して添加することによって、前記効果を増加させることができる。La、Ce、Sr を添加した場合に比べて Mg を添加する場合には非可逆容量減少効果は僅かに小さいが寿命向上効果は同等であった。Mg の場合、活物質の構造内に入って不安定な活物質構造を安定化させることによって寿命特性を改善した。しかし、前記他の添加元素の場合、イオン半径が Ni に比べて約 20% 程度大きいために活物質内に固溶されずに共沈し、これら添加元素が焼成工程で活物質の表面に押し出されて、まるで活物質粉末にコーティングされたもののような状態になる。このように活物

質の表面にコーティングされたように分布する添加元素が活物質と電解液との直接的な接触を部分的に遮断するので寿命向上効果をもたらすのであると思われる。従って、La、Ce、Sr及びMgの適切な組合せを通じて優れたサイクル寿命特性及び高容量を有する本発明の活物質を提供することができる。

【0012】本発明による正極活物質を製造するためにLa、Ce及びこれらの混合物からなる群から選択された金属を共沈させた球形又は類似球形のニッケルコバルトヒドロキシド粉末を出発物質として使用するのが好ましく、より好ましくは、La、Ce又はこれらの混合物以外に追加でMg、Sr又はこれらの混合物を添加したニッケルコバルトヒドロキシド粉末を出発物質として使用するのが好ましい。次いで、前記ニッケルコバルトヒドロキシド粉末及びリチウム塩を混合した後で2段階の焼成工程を実施することによって約750℃でも前記出発物質であるニッケルコバルトヒドロキシドの形態を維持する活物質を得ることができる。前記リチウム塩としてはリチウムナイトレート（硝酸リチウム）、リチウムスルフェート（硫酸リチウム）、リチウムヒドロキシド（水酸化リチウム）、リチウムカーボネート（炭酸リチウム）、リチウムアセテート（酢酸リチウム）又はリチウムオキシレートのようなリチウム有機塩を使用することができる。

【0013】La、Ce及びこれらの混合物からなる群から選択された金属が共沈したニッケルコバルトヒドロキシド又はこれに追加でMg、Sr又はこれらの混合物が添加されたニッケルコバルトヒドロキシドを製造するためにニッケル塩、コバルト塩、La、Ce及びこれらの混合物からなる群から選択された金属塩を含む溶液を製造する。好ましくは、マグネシウム塩又はストロンチウム塩をさらに含む溶液を製造する。この時、全体の金属の濃度は約2.5Mになるように製造するのが好ましく、溶媒としては水を使用する。前記ニッケル塩としてはニッケルナイトレート（硝酸ニッケル）、ニッケルヒドロキシド（水酸化ニッケル）又はニッケルアセテート（酢酸ニッケル）を使用することができ、前記コバルト塩としてはコバルトナイトレート（硝酸コバルト）、コバルトヒドロキシド（水酸化コバルト）又はコバルトカーボネート（炭酸コバルト）を使用することができる。また、前記ランタン塩としてはランタンヒドロキシド（水酸化ランタン）、ランタンナイトレート（硝酸ランタン）又はランタンスルフェート（硫酸ランタン）を使用することができ、セリウム塩としてはセリウムヒドロキシド（水酸化セリウム）、セリウムナイトレート（硝酸セリウム）又はセリウムスルフェート（硫酸セリウム）を使用することができる。マグネシウム塩としてはマグネシウムヒドロキシド（水酸化マグネシウム）、マグネシウムナイトレート（硫酸マグネシウム）又はマグネシウムスルフェート（硫酸マグネシウム）を使用する

ことができ、ストロンチウム塩としてはストロンチウムヒドロキシド（水酸化ストロンチウム）、ストロンチウムナイトレート（硝酸ストロンチウム）又はストロンチウムスルフェート（硫酸ストロンチウム）を使用することができる。

【0014】前記で製造された金属水溶液と、着剤としてNH<sub>4</sub>OH、沈澱剤としてNaOHを反応槽に連続して供給した。この時、反応槽の温度は約50℃に維持されるのが好ましく、反応槽内のpHは11~12に維持されるのが好ましい。また、供給される金属とNH<sub>4</sub>OHとのモル比は1:0.4~1であるのが好ましく、これら反応槽内の物質を約900rpmの速度で攪拌しながら反応させるのが好ましい。前記反応後にオーバーフロー（overflow）された反応物の固まり、即ち、反応沈澱物を水又は弱酸の溶液で中性になるまで洗浄した後、乾燥させてLa、Ce及びこれらの混合物からなる群から選択された金属が共沈された、好ましくはMg又はSrがさらに添加された球形又は類似球形のニッケルコバルトヒドロキシド粉末を得る。前記ニッケルコバルトヒドロキシド粉末において、Mgはニッケルコバルトヒドロキシドの構造内に入って構造が安定化した活物質を提供することができるようにし、イオンの半径がNiに比べて20%以上大きな他の金属イオンの場合、前記沈澱物が生成される時にニッケルコバルトヒドロキシド構造に固溶されずに共沈した状態で存在する。前記ニッケルコバルトヒドロキシドは平均粒径が1~30μmであり、タブ密度が2.4~3.0g/ccであり、球形又は類似球形である。

【0015】前記のように製造されたニッケルコバルトヒドロキシドをリチウムヒドロキシドなどのリチウム塩と混合した後、400~500℃で1次焼成し、650~750℃で2次焼成して活物質を製造する。この時、La、Ce、Srは活物質の表面に押し出されて活物質の表面をコーティングするように分布する。最終的に製造された活物質は、球形又は類似球形の形状を有し、平均粒径が1~30μm、タブ密度が2.4~3.0g/cm<sup>3</sup>である化学式1又は化学式2の化合物である。

【0016】

$$\text{Li}_a\text{Ni}_{1-(x+y+z)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{N}_z\text{O}_b \quad (\text{化学式1})$$
式において、 $0.95 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $0 \leq z \leq 0.05$ 、 $1.7 \leq b \leq 2.3$ であり、MはLa及びCeのうちの少なくとも1つであり、NはMg及びSrのうちの少なくとも1つである。

【0017】

$$\text{Li}_a\text{NbN}_{1-(x+y)}\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_z \quad (\text{化学式2})$$
式において、 $0.95 \leq a+b \leq 1.05$ 、 $0 \leq b \leq 0.05$ 、 $0.01 \leq x+y \leq 0.5$ 、 $0 < y \leq 0.1$ 、 $1.7 \leq z \leq 2.3$ であり、MはLa及びCeのうちの少なくとも1つであり、NはMgである。

【0018】本発明による活物質を製造するために、前記La、Ce及びこれらの混合物からなる群から選択された金属と好ましくはMg、Sr又はこれらの混合物がさらに添加された球形又は類似球形のニッケルコバルトヒドロキシド粉末を出発物質として使用する方法以外の方法を使用することもできる。例えば、ニッケルコバルトヒドロキシド、La、Ce及びこれらの混合物からなる群から選択された金属塩及びリチウム塩を混合した後、2段階の焼成工程を実施する方法を使用することができる。この時、前記混合工程時にマグネシウム塩又はストロンチウム塩をさらに添加するのが好ましい。

【0019】本技術分野の当業者は前記本発明の正極活物質を使用して公知の電池の製造方法によって容易にリチウム二次電池を製造することができる。

【0020】前記リチウム二次電池において、負極活物質としてはリチウム金属、リチウムアロイ (alloy)、リチウムイオンの脱挿入が可能なグラファイト、カーボンなどの炭素材活物質を使用することができ、電解液としては非水性液体電解質、ポリマ電解質などを使用することができる。

【0021】以下に本発明の容易な理解のための好ましい実施例を提示する。しかし、下記の実施例は本発明をより容易に理解するために提供されるものにすぎず、本発明が下記の実施例に限定されるのではない。

【0022】(実施例1)  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  及び  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  を水に溶かして全体の金属の濃度が2.5Mである金属溶液を製造した。前記金属溶液、着剤である $\text{NH}_4\text{OH}$ 、沈澱剤である $\text{NaOH}$ を50℃に維持されるオーバーフロー (overflow) が可能な反応槽に一定の速度で連続して供給した。この時、前記金属溶液の中の金属と $\text{NH}_4\text{OH}$ とのモル比は1:0.5とした。反応槽内のpHは11.5を維持するようにし、反応槽内の物質を900rpmの速度で攪拌して反応させた。前記反応後にオーバーフローされた反応沈澱物を中性になるまで水で洗浄してから150℃で乾燥させて、平均粒径が1~30 $\mu\text{m}$ であり球形である $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_{2.01}$ 粉末を得た。

【0023】前記粉末を $\text{LiOH}$ と混合した後、450℃で6時間1次焼成し、700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、球形であり粒径が1~30 $\mu\text{m}$ でありタブ密度が2.4~3.0g/cm<sup>3</sup>である $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ 活物質を製造した。

【0024】この活物質をX-ray回折分析した結果、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) の9-0063パターンとほぼ同一であり、ほぼ類似した層間構造を示した。

【0025】(実施例2) 実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_{1.96}$ 粉末を得

た。この粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$  及び  $\text{LiOH}$  を一定のモル比で混合した後、450℃で6時間1次焼成し、次いで700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.02}\text{O}_2$  活物質粉末を製造した。製造された活物質は球形であり、粒径が1~30 $\mu\text{m}$ であり、タブ密度が2.4~3.0g/cm<sup>3</sup>であった。

【0026】この活物質をX-ray回折分析した結果、JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) の9-0063パターンとほぼ同一で、ほぼ類似した層間構造を示した。

【0027】(実施例3) 実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_{1.99}$ 粉末を得た。

【0028】この粉末、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  及び  $\text{LiOH}$  を一定のモル比で混合した後、450℃で6時間1次焼成し、次いで700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  活物質粉末を製造した。

【0029】(実施例4) 実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Mg}_{0.01}(\text{OH})_{1.98}$ 粉末を得た。

【0030】この粉末、 $\text{La}(\text{OH})_3$  及び  $\text{LiOH}$  を一定のモル比で混合した後、450℃で6時間1次焼成し、次いで700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$  活物質粉末を製造した。

【0031】(実施例5) 実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.8975}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0025}(\text{OH})_{2.0025}$ 粉末を得た。

【0032】この粉末と $\text{LiOH}$ とを一定のモル比で混合した後、450℃で6時間1次焼成し、次いで700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.8975}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0025}\text{O}_2$  活物質粉末を製造した。

【0033】(実施例6) 実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.895}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.005}(\text{OH})_{2.005}$ 粉末を得た。

【0034】この粉末と $\text{LiOH}$ とを一定のモル比で混合した後、450℃で6時間1次焼成し、次いで700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.895}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.005}\text{O}_2$  活物質粉末を製造した。

【0035】(実施例7) 実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}(\text{OH})_{2.01}$ 粉末を得た。

【0036】この粉末を $\text{LiOH}$ と一定のモル比で混合した後、450℃で6時間1次焼成し、次いで700℃で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$  活物質粉末を製

造した。

【0037】（実施例8）実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。

【0038】この粉末を $\text{LiOH}$ と一定のモル比で混合した後、 $450^\circ\text{C}$ で6時間1次焼成し、次いで $700^\circ\text{C}$ で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}\text{O}_2$ 活物質粉末を製造した。

【0039】（実施例9） $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ 及び $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ を水に溶かして全体の金属の濃度が $2.5\text{M}$ である金属溶液を製造した。前記金属溶液、着剤である $\text{NH}_4\text{OH}$ 、沈澱剤である $\text{NaOH}$ を $50^\circ\text{C}$ に維持されるオーバーフロー（overflow）が可能な反応槽に一定の速度で連続して供給した。この時、前記金属溶液の中の金属と $\text{NH}_4\text{OH}$ とのモル比は $1:0.5$ とした。反応槽内の $\text{pH}$ は $11.5$ を維持するようにし、反応槽内の物質を $900\text{rpm}$ の速度で攪拌して反応させた。前記反応後にオーバーフローされた反応沈澱物を中性になるまで水で洗浄してから $150^\circ\text{C}$ で乾燥させて、平均粒径が $1\sim 30\mu\text{m}$ であり球形である $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。

【0040】前記粉末を $\text{LiOH}$ と混合した後、 $450^\circ\text{C}$ で6時間1次焼成し、 $700^\circ\text{C}$ で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、球形であり粒径が $1\sim 30\mu\text{m}$ でありタブ密度が $2.4\sim 3.0\text{g/cc}$ である $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$ 活物質を製造した。

【0041】（実施例10）実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}(\text{OH})_2$ 粉末を得た。

【0042】この粉末を $\text{LiOH}$ と一定のモル比で混合した後、 $450^\circ\text{C}$ で6時間1次焼成し、次いで $700^\circ\text{C}$ で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、 $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{O}_2$ 活物質粉末を製造した。

【0043】（実施例11）実施例1と同一な共沈法を用いて $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.02}(\text{OH})_{2.02}$ 粉末を得た。

【0044】この粉末を $\text{LiOH}$ 及び $\text{Mg}(\text{OH})_2$ と一定のモル比で混合した後、 $450^\circ\text{C}$ で6時間1次焼成し、次いで $700^\circ\text{C}$ で15時間2次焼成してから常温まで冷却して、粒径が $1\sim 30\mu\text{m}$ でありタブ密度が $2.4\sim 3.0\text{g/cm}^3$ である $\text{LiNi}_{0.88}\text{Co}_{0.1}\text{Ce}_{0.01}\text{Sr}_{0.01}\text{O}_2$ 活物質粉末を製造した。

【0045】（比較例1） $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 及び $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ を $0.9:0.1:1$ のモル比で混合した後、 $750\sim 800^\circ\text{C}$ の酸素雰囲気で焼

成して $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 活物質粉末を合成した。合成された粉末に対してX-ray分析を実施した結果、層間構造を有する化合物であることがわかり、粉末の形状は無定型であった。この粉末の粒径は $5\mu\text{m}$ 程度で非常に小さく、タブ密度も $2\text{g/cm}^3$ 以下で非常に低かった。前記活物質を使用したこと以外は実施例1と同一な電池製造方法によって電池を製造した。

【0046】前記実施例1ないし8及び比較例1の活物質、バインダとしてポリフッ化ビニリデン、導電体としてカーボンブラックを $92:4:4$ の重量比で混合した後、一定量のN-メチルピロリドンを添加しながら均一なペーストになるまで混合した。このペーストをドクターブレード器を利用して $300\mu\text{m}$ の厚さにアルミニウムホイルにコーティングした後、 $150^\circ\text{C}$ でN-メチルピロリドンを蒸発させてから一定の圧力で圧縮した。前記正極ペーストがコーティングされた正極板を円形に切断してからコインセルカンにウェルディングした。負極板であるリチウムホイルも正極と同一な大きさに切断した後、コーティングセルキャップのニッケルホイルに圧縮して付着させた。セパレータはセルガード（celgard）社の製品を使用し、電解質は $\text{LiPF}_6$ を溶解したエチレンカーボネート/ジメチルカーボネート（EC/DMC）を使用した。前記正極、対極としてリチウム金属、セパレータ、電解質を使用してコイン形態の半電池を製造した。

【0047】前記実施例1、実施例3及び比較例1による電池を $0.1\text{C}$ で充放電する時の初期放電グラフを図1に示した。図1に示されているように、比較例1

（c）の初期放電容量は $197\text{mAh/g}$ にすぎないが、実施例1（a）の初期放電容量は $210\text{mAh/g}$ 、実施例3（b）の初期放電容量は $207\text{mAh/g}$ で比較例1に比べてはるかに高かった。

【0048】実施例1、実施例3及び比較例1による電池のサイクル寿命特性グラフを図2に示した。図2に示されているように、比較例1に比べて実施例1及び実施例3のサイクル寿命特性ははるかに優れていることがわかる。 $1\text{C}$ 充放電時の50サイクルの後の容量保存率

（初期放電容量対比）は実施例1が $91\%$ （a）、実施例3が $90\%$ （b）、比較例1（c）が約 $60\%$ であった。

【0049】実施例8による電池を $0.1\text{C}$ で充放電する時の初期放電グラフを図3に示した。図3に示されているように、実施例8の初期放電容量は約 $209\text{mAh/g}$ であることがわかる。さらに、実施例8による電池のサイクル寿命特性グラフを図4に示した。図4を図2と比較すると、実施例8の電池が比較例1の電池に比べて継続的な充放電による容量減少が少ないのでサイクル寿命特性が優れていることがわかる。

【0050】実施例5ないし7による電池を $0.1\text{C}$ で充放電する時の初期放電グラフを図5に示した。図5の

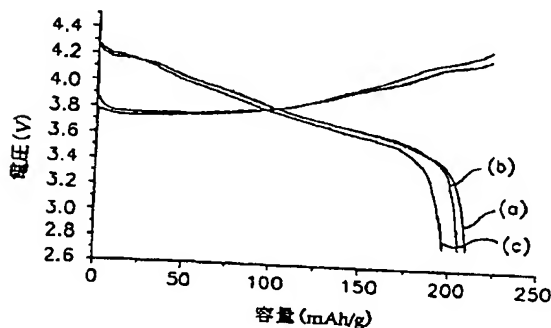
1は実施例5、2は実施例6、3は実施例7である。図5に示されているように、活物質に添加されるランタンの量を異にすることによって初期放電容量に僅かの差が生じ、活物質の化学式が $\text{LiNi}_{0.8975}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.0025}\text{O}_2$ である実施例5が相対的に優れた初期放電容量を示し、活物質の化学式が $\text{LiNi}_{0.89}\text{Co}_{0.1}\text{La}_{0.01}\text{O}_2$ である実施例7が相対的に低い初期放電容量を示した。

【0051】実施例9及び10と比較例1による電池の初期容量を測定してその結果を図6に示した。図6に示されているように、実施例9及び10による電池の初期容量が比較例1より優れていることがわかる。また、実施例9及び10と比較例1による電池のサイクル寿命特性グラフを図7に示した。図7に示されているように、実施例9及び10の電池が比較例1の電池に比べて継続的な充放電による容量減少が少ないのでサイクル寿命特性が優れていることがわかる。

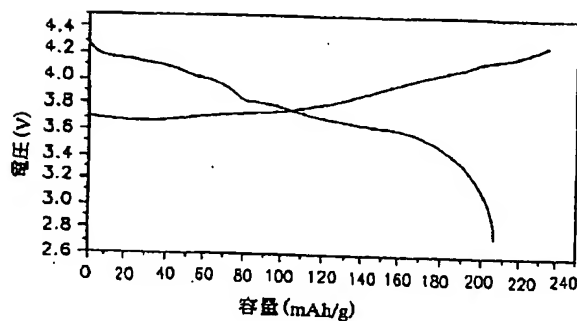
【0052】

【発明の効果】本発明による活物質は約210mAh/

【図1】



【図3】



g以上(0.1C放電基準)の高容量を有すると共にサイクル寿命特性が優れたニッケル系リチウム二次電池用正極活物質を提供する。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例及び比較例による電池の初期容量を示したグラフである。

【図2】本発明の実施例及び比較例による電池のサイクル寿命を示したグラフである。

【図3】本発明の他の実施例による電池の初期容量を示したグラフである。

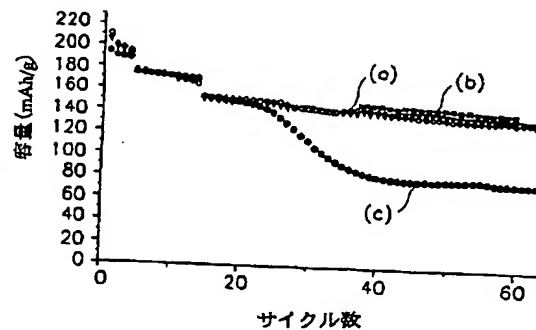
【図4】本発明の他の実施例による電池のサイクル寿命を示したグラフである。

【図5】本発明による正極活物質の組成変化による初期容量変化を示すグラフである。

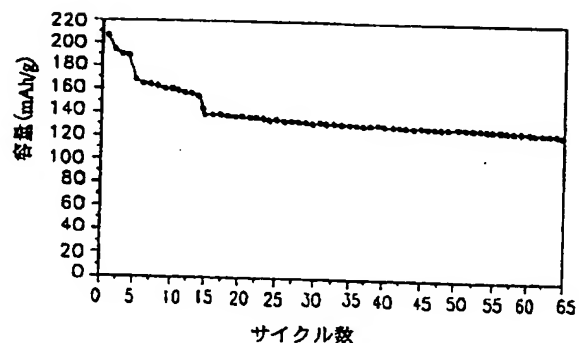
【図6】本発明のまた他の実施例による電池の初期容量を示したグラフである。

【図7】本発明のまた他の実施例による電池のサイクル寿命を示したグラフである。

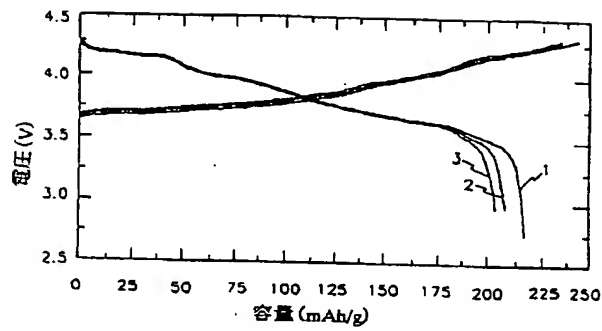
【図2】



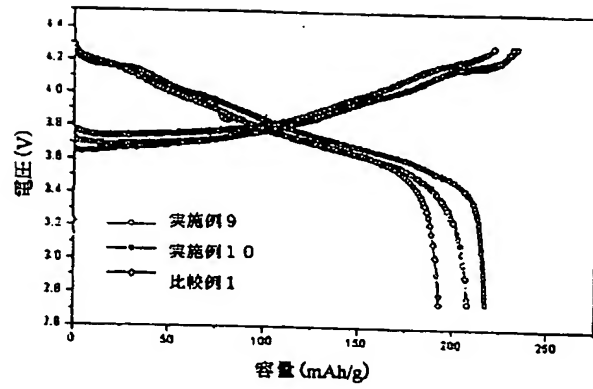
【図4】



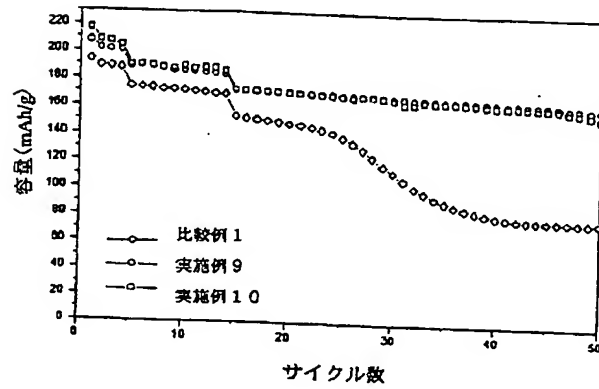
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 チョー 在 弼  
大韓民国京畿道水原市八達区梅灘4洞成一  
アパート206棟402号

(72)発明者 鄭 賢 淑  
大韓民国忠清南道牙山市陰峰面三星寮313  
号